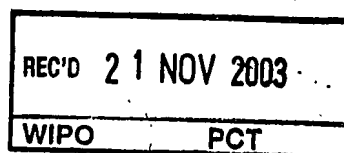


# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

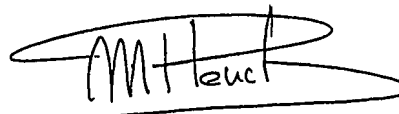
**COPIE OFFICIELLE**



Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 06 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété Industrielle  
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>31 JUL 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0209755</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>31 JUL. 2002</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  <b>BREVATOME</b>  3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 422-5/S002	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> B 14108/PV 62 909/UNIV Jean MONET			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  PROCEDE ET DISPOSITIF DE SPECTROPHOTOMETRIE IMPULSIONNELLE RESOLUE EN TEMPS, SANS BALAYAGE SPECTRAL ET A LARGE SPECTRE, DE MILIEUX NON LIMPIDES.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	3 rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75794	PARIS CEDEX 16
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 31 JUIL 2002 75 INPI PARIS 0209765		DB 540 W /260899
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		B 14108/PV 62 909/UNIV Jean MONET		
<b>6 MANDATAIRE</b>				
Nom		LEHU		
Prénom		Jean		
Cabinet ou Société		BREVATOME 422-5/S002		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	3, rue du Docteur Lancereaux		
	Code postal et ville	75008	PARIS	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.83.94.00		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.45.63.83.33		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		brevets.patents@brevallex.com		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  J. LEHU 422-5 S/002		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  L. GUICHET		

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Page suite N° 1.. / 1..

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

LIEU

31 JUL 2002

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0209755

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)

B 14108/PV 62909/UNIV JEAN MONNET

**24** DÉCLARATION DE PRIORITÉ  
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE  
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE  
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date / /

N°

Pays ou organisation

Date / /

N°

Pays ou organisation

Date / /

N°

**5** DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale

UNIVERSITE JEAN MONNET

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Adresse

Rue

23 rue du Docteur Paul Michelon

Code postal et ville

42023 SAINT ETIENNE CEDEX 2

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**5** DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Adresse

Rue

Code postal et ville

Pays

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**10** SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE  
(Nom et qualité du signataire)

J. LEHU 422-5 S/002

*Signature*

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI

*Signature*  
L. GUICHET

PROCEDE ET DISPOSITIF DE SPECTROPHOTOMETRIE  
IMPULSIONNELLE RESOLUE EN TEMPS, SANS BALAYAGE SPECTRAL  
ET A LARGE SPECTRE, DE MILIEUX NON LIMPIDES

5

## DESCRIPTION

## DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé et un dispositif de spectrophotométrie impulsionnelle.

L'invention s'applique à l'analyse de  
10 milieux qui ne sont pas limpides et trouve des applications dans divers domaines, notamment :

- l'analyse du lait et des produits dérivés de ce dernier,
- le contrôle de produits tels que les  
15 viandes, les œufs, les fruits et les poissons,
- le contrôle des boues,
- le contrôle des déchets industriels,
- le domaine médical et
- l'analyse des milieux granulaires, poreux  
20 ou fracturés.

## ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

On connaît déjà diverses techniques de spectrophotométrie de milieux limpides.

25 On connaît en particulier des techniques de spectrophotométrie de milieux limpides, permettant de mesurer l'absorption sur l'ensemble d'un spectre, sans balayage, en particulier à l'aide de détecteurs comportant des barrettes de photodiodes.

Ces techniques autorisent la spectrophotométrie différentielle et les analyses de mélanges de colorants en temps réel, dans le cas de tels milieux limpides et même dans le cas de milieux  
5 très peu diffusifs.

Précisons dès maintenant que la présente invention permet de déterminer les dérivées partielles premières, secondes et n-ièmes des flux photoniques mesurés par rapport à la longueur d'onde et au temps,  
10 en plus des informations que ces techniques connues permettent d'obtenir.

On connaît aussi diverses techniques de spectroscopie résolue en temps ("time-resolved spectroscopy") : pour la fluorescence résolue en temps,  
15 on a déjà proposé l'imagerie spectro-temporelle de fluorescence.

Une telle imagerie donne accès à des distributions spectrales et temporelles, qui sont spécifiques de l'analyse des temps de déclin ("decay  
20 times") de fluorescence à plusieurs composantes.

Il convient cependant de noter que l'intérêt de cette imagerie de spectrophotométrie impulsionnelle différentielle pour l'imagerie spectro-temporelle de transmittance, avec une source lumineuse  
25 impulsionnelle à large spectre n'est ni divulgué ni suggéré dans l'art antérieur.

Il convient en outre de noter que, dans le cadre de l'imagerie spectro-temporelle de transmittance des milieux non limpides, le mode de comptage de photo-  
30 électrons uniques ("single photo-electrons"), ou SPE, est aussi puissant que pour l'imagerie spectro-

temporelle de fluorescence car il permet de mesurer les flux photoniques non en unité arbitraire mais en unité de comptage d'évènement. Ceci permet aussi une plus grande dynamique de mesure.

5                   Le mode de comptage est réalisé par binarisation de l'image par seuillage. Cette binarisation provoque la mise à zéro du bruit de la chaîne de détection. La détection d'une zone de pixel attribuable à un photo-electron est réalisé par ce  
10   seuillage. Puis le mode comptage incorpore la réduction de cette zone (en forme de disque ou de géométrie spécifique) à un seul pixel ou à des coordonnées à une échelle subpixel.

On se reportera aussi au document suivant :

15                   S. Anderson-Engels et al., "Multispectral tissue characterization with time resolved detection of "diffusely scattered white light, Optics Letters (1993) 18, pp. 1697-1699.

Cependant, ce document a été très peu  
20   exploité et reste limité au domaine de l'optique des tissus ("tissue optics"), sans aucune mention d'une application à la chimie analytique ni d'aspects probabilistes et statistiques de ce type d'imagerie.

Pour ce qui concerne le comptage, on se  
25   reportera aussi au document suivant et aux brevets déposés par la société Hamamatsu au début des années 90:

Watanabe M., Koishi M., Fujiwara M.,  
Takeshita T. and Cieslik W. (1994), "Development of a  
30   new fluorescence decay measurement system using two-

dimensional single-photon counting", J. Photochem. Photobiol. A:Chem 80, pp.429-432.

Cependant ce document est orienté vers le comptage de photons uniques en deux dimensions (« two-dimensional single-photon counting »), en émission de lumière par fluorescence, voire par effet Raman, mais jamais en transmittance d'un laser blanc impulsionnel.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

10 La présente invention propose un procédé et un dispositif d'analyse d'un milieu non limpide.

En particulier, l'invention vise à mesurer globalement et in situ des concentrations, ou des variations de concentrations, d'absorbeurs et de diffuseurs dans un milieu non limpide.

De façon précise, la présente invention a pour objet un procédé de spectrophotométrie, pour analyser un milieu non limpide, ce procédé étant caractérisé en ce que :

20 - on éclaire le milieu non limpide par au moins une impulsion lumineuse à large spectre,

- on acquiert à travers au moins un collecteur de lumière, à partir du milieu ainsi éclairé, au moins une image spectro-temporelle de transmission, sans balayage spectral, et

25 - on traite cette image pour acquérir des informations sur le milieu non limpide.

Selon un mode de mise en œuvre préféré du procédé objet de l'invention, on exploite, en vue de qualifier le degré d'homogénéisation du milieu sondé ou



de détecter une singularité d'absorption et/ou de diffusion, les photons diffusifs et ergodiques non absorbés sur un large domaine spectral par le milieu, ces photons diffusifs et ergodiques étant émis par le milieu lors de l'éclairement de celui-ci.

De préférence, on utilise conjointement le temps de vol de l'impulsion lumineuse à large spectre et des données spectrales pour établir une carte d'identité spectro-temporelle du milieu non limpide.

L'exploitation judicieuse de la nature statistique de cette carte d'identité permet de qualifier les échelles et les modes d'homogénéisation du milieu sondé vis-à-vis des teneurs en absorbeurs et diffuseurs.

Selon un mode de mise en œuvre particulier du procédé objet de l'invention, on éclaire le collecteur sans sonder le milieu et en même temps le milieu non limpide par une ou plusieurs impulsions lumineuses à large spectre autorisant une imagerie spectro-temporelle à deux pics simulant un double faisceau.

On propose en outre un procédé de spectrophotométrie conforme au procédé objet de l'invention et permettant l'établissement d'une véritable carte d'identité optique du volume sondé, c'est-à-dire d'une fidèle signature de la nature statistique du milieu vis-à-vis des teneurs plus ou moins homogènes des diffuseurs et des absorbeurs, cette carte d'identité optique étant sous la forme d'une ou plusieurs images spectro-temporelles permettant d'avoir accès simultanément aux distributions temporelles pour

une fenêtre spectrale donnée, aux distributions spectrales pour un intervalle de temps donné, aux dérivées partielles de ces deux distributions ainsi qu'à leurs intégrales.

5                   On propose aussi un procédé de spectrophotométrie et tomographie conforme au procédé objet de l'invention, dans lequel on utilise conjointement les images spectro-temporelles et des modes monopoints avec balayage spatial ou des modes  
10 multipoints commutés des zones d'injection et/ou des zones de collection de la lumière, ce procédé de tomographie avec image spectro-temporelle permettant, d'une part, un repérage d'une singularité de la concentration d'absorbeurs et/ou diffuseurs et, d'autre  
15 part, une identification moléculaire de ces absorbeurs. Les injections et collections de la lumière peuvent être réalisées soit à la surface soit au sein du volume.

                  On propose également un procédé de  
20 spectrophotométrie conforme au procédé objet de l'invention, dans lequel on utilise conjointement l'imagerie spectro-temporelle de transmittance et le mode de comptage par binarisation de l'image puis détection d'une zone de pixel attribuable à un photo-  
25 électron et réduction de cette zone à un seul pixel allumé, ou à une échelle subpixel, afin d'augmenter la dynamique et de qualifier la mesure en photo-électron unique.

                  Dans l'invention, on peut exploiter, en vue  
30 de mesurer de très faibles variations d'absorbeur, les

photons ergodiques diffusés par le milieu lors de l'éclairement de celui-ci.

On peut aussi exploiter, en vue de mesurer ou d'homogénéiser des teneurs d'absorbeurs et/ou  
 5 diffuseurs, l'imagerie spectro-temporelle et les opérateurs  $\partial^2/\partial t \partial \lambda$  jusqu'aux ordres supérieurs.

En spectrophotométrie différentielle classique, on n'a accès qu'aux opérateurs  $\partial^n/\partial \lambda^n$ , et, avec les techniques de temps de vol à quelques  
 10 longueurs d'onde discrètes, aux opérateurs  $\partial^n/\partial t^n$ . En chemométrie classique, on ajoute les opérateurs  $\partial^n/\partial C_i^n$ , où  $C_i$  est la concentration du i-ième absorbeur, et les opérateurs croisés du type  $\partial^2/\partial C_i \partial \lambda$ .

L'imagerie spectro-temporelle utilisée dans  
 15 la présente invention permet d'avoir accès à de nouveaux opérateurs du type  $\partial^n/\partial t^m \partial \lambda^{n-m}$  avec  $m < n$ .

Dans la présente invention, on peut en outre utiliser conjointement l'imagerie spectro-temporelle de transmittance et les opérateurs associés  
 20 afin d'effectuer des mesures d'opacimétrie, de colorimétrie et de granulométrie.

La présente invention concerne aussi un dispositif de spectrophotométrie, pour analyser un milieu non limpide, ce dispositif étant caractérisé en  
 25 ce qu'il comprend :

- une source lumineuse impulsionnelle à large spectre pour éclairer le milieu non limpide,
- des moyens d'acquisition, à partir du milieu ainsi éclairé, d'une image spectrale et  
 30 temporelle de transmission, sans balayage spectral, et

- des moyens électroniques de traitement de cette image pour acquérir des informations sur ce milieu.

Selon un premier mode de réalisation  
5 particulier du dispositif objet de l'invention, la source lumineuse impulsionnelle à large spectre comprend des moyens de génération non linéaire d'impulsions lumineuses femtosecondes ou picosecondes.

Selon un deuxième mode de réalisation  
10 particulier, la source lumineuse impulsionnelle à large spectre comprend des moyens de génération de continuum femtoseconde ou picoseconde et/ou des moyens d'amplification paramétrique d'un continuum.

Les moyens d'acquisition peuvent comprendre  
15 une caméra à balayage de fente en mode comptage de photo-électron unique ou en mode monocoup ou en mode analogique.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

20 La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés, sur lesquels :

25 - la figure 1 est une vue schématique d'un dispositif conforme à l'invention,

- la figure 2 illustre schématiquement l'image spectro-temporelle de transmission en enregistrant l'impulsion blanche avant les milieux à  
30 sonder et en même temps l'impulsion transmise par ces milieux avec le dispositif de la figure 1,

- la figure 3 illustre schématiquement l'image spectro-temporelle de transmission fournie par les moyens d'affichage que comporte le dispositif de la figure 1,

5           - la figure 4 illustre schématiquement des exemples de la nature statistique des milieux à deux phases que l'on peut étudier avec l'invention, et

- la figure 5 est une vue schématique d'un exemple du dispositif de l'invention.

10

#### EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

On explique d'abord le principe général de l'invention qui concerne en particulier l'exploitation de photons « ergodiques » pour la chimie analytique.

15           Dans un milieu limpide, le passage de la mesure d'une transmittance optique à une concentration (ou à plusieurs concentrations de divers colorants) est obtenu par la classique loi de Beer-Lambert, qui est utilisée largement en spectrophotométrie.

20           L'invention consiste notamment à étendre cette approche à des milieux non transparents, par exemple des boues industrielles, des milieux contenant des suspensions, du lait, du fromage, de la viande, des tissus biologiques, et plus généralement à des milieux  
25 turbides c'est-à-dire des milieux diffusants et absorbants.

L'invention peut être considérée comme une généralisation de la spectrophotométrie classique continue; elle peut être présentée comme une technique  
30 de colorimétrie et d'opacimétrie des milieux complexes.

Elle permet aussi de qualifier le degré

d'homogénéité d'un milieu sondé et de discerner quand les grandeurs de concentration moyenne d'absorbeurs et/ou de diffuseurs ont un sens pour le volume d'intérêt (volume considéré du milieu).

5 L'invention exploite en particulier les photons hyperdiffusifs non absorbés sur un large domaine spectral, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, pour détecter une singularité d'absorption et/ou de diffusion dans un volume  
10 constitué de matériaux par exemple granulaires, poreux ou fracturés.

Les événements rares de comptage de tels photons, constituant des photons ergodiques, portent une information importante de valeur moyenne volumique.

15 L'invention permet de détecter de très faibles variations d'absorption du fait de l'augmentation des trajets qui correspondent aux photons considérés.

Du point de vue technique, l'invention  
20 repose sur l'obtention et l'analyse d'une imagerie spectro-temporelle de transmission sans balayage spectral. Cette imagerie spectro-temporelle est obtenue par le couplage d'une source lumineuse impulsionnelle à large spectre, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge,  
25 et d'une caméra à balayage de fente ("streak camera") en mode de comptage ou en mode analogique.

La réponse impulsionnelle d'un volume d'intérêt donne accès à la fonction de transfert optique sous la forme d'une image dans un repère dont  
30 le premier axe est une fenêtre spectrale et dont le deuxième axe est une fenêtre temporelle qui correspond

à une déflexion temporelle.

L'utilisation conjointe du temps de vol de la lumière et des données spectrales autorise l'établissement d'une véritable "carte d'identité  
5 optique" du volume sondé, c'est-à-dire d'une véritable signature de la nature statistique du milieu vis-à-vis des teneurs plus ou moins homogènes des diffuseurs et des absorbeurs.

De manière imagée, en assimilant  
10 grossièrement les photons à des « marcheurs », et afin de souligner l'importance des aspects statistiques, on peut considérer le procédé optique proposé dans l'invention comme suit.

A un instant donné, des milliards de  
15 marcheurs sortent d'un stade en un temps très bref. Chaque marcheur a un maillot de couleur pouvant aller du bleu au rouge suivant sa taille, les bleus étant les plus grands. Chaque marcheur va à une vitesse « moyenne » de l'ordre de 0,214mm/ps, les bleus étant  
20 légèrement plus lents en moyenne.

Le dispositif de comptage est à une certaine distance connue de ce stade. Entre ce point d'observation et le stade, se situe les milieux à étudier qui, d'une manière très imagée et quasiment en  
25 deux dimensions, peuvent être une ville complexe.

L'observateur compte le nombre de marcheurs suivant leurs couleurs et il cumule ses comptages pour une fenêtre temporelle, par exemple toutes les 2ps sur un intervalle de temps de par exemple 960ps  
30 (2ps/pixel\*480pixels).

Certains de ces marcheurs passent

directement ou très rapidement du stade. Ce sont des photons dits serpentiles ou balistiques. Ils ont été beaucoup étudiés et ont fait l'objet de nombreux brevets car ils autoriseraient en particulier une imagerie par projection comme en radiographie X. Les photons « ergodiques » sont les photons qui ont les temps de contact les plus longs avec les milieux à étudier. C'est la distribution temporelle de ces marcheurs entre les serpentiles et les ergodiques qui apportent une information sur la nature statistique de l'exploration des milieux. La distribution spectrale de ces marcheurs renseigne sur la nature statistique de la « mort » par absorption de ces marcheurs. Finalement, c'est en enregistrant les deux distributions simultanément que l'on obtient la carte d'identité des milieux sondés.

Dans les milieux limpides, entre le stade et le lieu de comptage, on peut réduire le problème du volume sondé à une longueur d'où un espace de travail dont la dimension est égale à 1.

Dans les milieux non limpides et non forcément homogénéisables, on considère un problème de nature volumique dont la dimension « pseudo-fractale » de l'espace de travail est comprise entre 1 et 4 et constitue une inconnue.

L'exemple imagé de la ville est en fait un cas où la dimension de l'espace de travail est comprise entre 1 et 3 si les lieux de transports sont tous sur une même surface.

Un dispositif correspondant à ce qui précède est schématiquement illustré sur la figure 1 où



l'on voit un volume d'intérêt  $V$ , une source lumineuse impulsionnelle à large spectre  $S$ , un point d'impact  $P$  d'une impulsion émise par cette source sur le volume  $V$ , des moyens 2 de détection de la lumière ayant traversé le volume  $V$ , des moyens électroniques 4 de traitement des signaux fournis par les moyens 2 qui sont également appelés "collecteur" et des moyens 6 d'affichage dont sont munis les moyens 4.

La figure 2 illustre schématiquement l'image spectro-temporelle de transmission en enregistrant l'impulsion blanche avant les milieux à sonder et en même temps l'impulsion transmise par ces milieux.

On y voit la fonction instrumentale (suivant l'image des marcheurs, la convolution de la sortie du stade et de la détection sans passer par la ville, dans l'air par exemple) avant le milieu (I) et après le milieu (II). On a porté en abscisse la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière (en nanomètres) et en ordonnée le temps  $t$  (typiquement en picosecondes par pixel).

Le dispositif et le procédé objet de l'invention permettent l'enregistrement de la fonction instrumentale et de la réponse optique au travers des milieux sondés. Cet enregistrement est alors réalisé en même temps, simulant un double faisceau par porte temporelle adaptée assez espacée pour éviter une accumulation (« pile-up »).

La figure 3 illustre schématiquement l'image spectro-temporelle de transmission fournie par les moyens d'affichage 6, avec l'enregistrement de

seulement la fonction instrumentale ou seulement la réponse optique au travers des milieux sondés. La longueur d'onde  $\lambda$  (en nanomètres) est portée en abscisse et le temps  $t$  (typiquement en picosecondes par pixel) en ordonnée. On précise que l'image a correspond, dans l'exemple représenté, au comptage de photo-électrons en mode analogique.

Soit  $I_0$  l'intensité de la lumière incidente sur le volume  $V$ , suivant la notation utilisée en spectrophométrie de Beer-Lambert des milieux limpides.

L'invention permet de réaliser une imagerie "à deux coups" : on réalise la mesure de  $I_0$  ou de la fonction instrumentale, c'est à dire de la convolution de la sortie du stade et de la détection sans les milieux à étudier, vis-à-vis des analyses du temps de vol des photons. On précise que la mesure de  $I_0$  peut être réalisée grâce à une fuite de lumière, avant la propagation dans le volume  $V$ , ou de façon séquentielle.

On précise qu'en mode inférieur à 500 femtosecondes, l'énergie envoyée est contenue dans une impulsion de longueur équivalente inférieure à 0,3mm dans le vide. Mais si l'objet à analyser a des grandeurs caractéristiques de l'ordre d'une centaine de mètres, on peut utiliser des impulsions nanosecondes comme celles qui sont fournies par les lampes-flash à hydrogène, et des temps de déflexion d'une centaine de nanosecondes.

Cependant, pour des raisons de probabilité d'absorption et surtout de niveau de comptage, l'invention est surtout utile pour sonder des volumes inférieurs à une dizaine de  $m^3$  jusqu'à des volumes de

quelques mm<sup>3</sup>.

La limite inférieure du volume que l'on peut sonder ne dépend que des performances du système de déflexion de la caméra à balayage de fente, sur  
5 laquelle on reviendra par la suite, car des sources à large spectre (quelques fs) sont déjà connues.

On décrit maintenant un exemple du procédé objet de l'invention.

On commence par injecter, soit à la surface  
10 soit dans le volume de l'objet à mesurer, une impulsion ultracourte, à très large spectre dans la fenêtre constituée par les domaines ultraviolet, visible et proche-infrarouge. Les exemples les plus connus de ce type d'impulsion sont les impulsions femtosecondes  
15 ultracourtes en elles-mêmes (engendrées par des oscillateurs ultra-courts), les impulsions résultant de la génération d'un continuum femtoseconde ou picoseconde et/ou de l'amplification paramétrique d'un continuum.

20 L'injection et la collection de la lumière peuvent être réalisées soit en mode monopoint soit en mode multipoint avec ou sans déplacement automatique.

L'utilisation d'une pile d'images spectro-temporelles avec ce genre de déplacement permet une  
25 tomographie optique c'est-à-dire (1) un repérage d'une singularité de la concentration d'absorbeurs et (2) une identification moléculaire de ces absorbeurs.

La collection peut être réalisée soit à la surface soit au sein du volume.

30 La lumière collectée est analysée par un élément diffractant (spectrographe à réseau ou à prisme

ou autre appareil de diffraction optique), couplé à une caméra à balayage de fente ou à tout appareil permettant de défléchir temporellement la lumière d'une fenêtre spectrale.

5                    On obtient ainsi une image spectro-temporelle de "l'arc-en-ciel" défléchi temporellement. Différents modes d'analyse mathématique peuvent être mis en oeuvre pour résoudre les problèmes inverses qui visent à quantifier des grandeurs homogénéisables du milieu traversé.

10                   Des aspects essentiels de l'invention sont l'utilisation de cette image en tant que moyen qualifiant et quantifiant l'ensemble des propriétés optiques d'un objet et l'arrivée à divers degrés de formation de moyenne volumique ou la décision de ne pas former une moyenne volumique.

                  Rappelons que, pour une longueur d'onde donnée, on définit généralement trois types de photons suivant la distribution temporelle:

20                   a) les photons balistiques qui sont les premiers arrivés et n'ont pas connu un évènement de diffusion,

                  b) les photons serpentiles qui arrivent juste après les photons balistiques et restent utilisables à des fins d'imagerie dans des milieux turbides, et

                  c) les photons diffusifs qui arrivent bien après les précédents.

30                   Dans la présente invention, on considère particulièrement une quatrième classe, à savoir la classe des photons hyper-diffusifs ou ergodiques.

Malgré leur long temps de contact avec le milieu (ou long temps de vol), ceux qui sont mesurés ont été non absorbés.

La mesure de cette classe de photo-  
5 électrons uniques (SPE) correspond à des événements très rares. Ces photons portent une information considérable et souvent décisive. Malheureusement, il faut relativiser leur importance à cause de leur faible taux de comptage.

10 De plus, suivant l'image du marcheur, il reste difficile de savoir si ces photons ergodiques ont sondé l'ensemble du volume d'intérêt ou s'ils sont restés piégés dans une singularité hyperdiffusante. Par contre, la moindre fluctuation de la teneur des  
15 absorbeurs leur est souvent fatale.

Mais, dans l'ensemble, la distribution spectrale de ces photons hyper-diffusifs permet de lever ces types d'ambiguïté. La dynamique de la mesure est donc cruciale. Le passage en SPE accroît  
20 considérablement cette dynamique. Outre les axes longueur d'onde et déflexion temporelle, un troisième axe  $z$  en unité SPE est très important. L'imagerie proposée dans la présente invention présente son plus grand potentiel dans le cadre d'une grande dynamique  
25 surtout pour compter ces photons ergodiques.

L'image des marcheurs est dangereuse. En fait, la propagation de la lumière dans un milieu dense est considérée comme une perturbation d'un champ d'induction électrique et d'un champ d'induction  
30 magnétique, tous deux oscillant avec une période de 2 à 3 femtosecondes (par exemple pour la fenêtre

600-900nm). La propagation de la lumière est alors réalisée par des dipôles, de tailles moléculaires ou supramoléculaires, qui réinduisent un champ électromagnétique de manière amortie. La structure du milieu dense à des échelles supramoléculaires induit différents régimes de diffusion/diffraction (Rayleigh, Mie, Fraunhofer).

Dans un milieu limpide, des phénomènes de diffusion ont lieu mais n'entraînent qu'une variation de direction (loi de la réfraction). L'écart-type de cette direction dépend des fluctuations locales de la densité et l'amortissement des dipôles c'est-à-dire de la distribution de l'indice de réfraction  $n$  qui peut être souvent approximée par une distribution de Dirac. Par exemple, pour une température homogène fixée et pour une longueur d'onde donnée,  $n$  vaut 1,4.

On peut considérer tous les milieux diffusants comme un milieu polyphasique non périodique où diverses échelles plus ou moins proches de la longueur d'onde interviennent. Dans ce type de milieu, les ondes secondaires c'est-à-dire les ondes réémises par les dipôles oscillants n'interfèrent plus de manière constructive pour privilégier une direction.

Contrairement aux photons balistiques ou serpentiles, les photons diffusifs ont beaucoup moins retenu l'attention. Les photons ergodiques peuvent être aussi considérés comme des ondes résiduelles avec un fort déphasage ou un fort retard. Ces photons ergodiques ont été réémis par de nombreux dipôles oscillants non absorbants.

Les photons hyperdiffusifs ont été souvent

considérés comme étant les moins porteurs d'information.

S'il est vrai qu'ils peuvent être considérés comme pauvres du point de vue de l'optique géométrique et des techniques d'imagerie, ils sont néanmoins riches d'une information de moyenne volumique au sens des marcheurs ou au sens des ondes électromagnétiques. Par exemple, ces photons hyperdiffusifs sont de loin les plus sensibles à la moindre singularité absorbante et plus globalement à la partie imaginaire des indices de réfraction.

L'auteur de la présente invention a trouvé que ces photons hyperdiffusifs sont susceptibles de former un excellent moyen pour sonder un volume complexe et portent beaucoup d'informations sur ce volume exploré mais qu'il faut des degrés de liberté supplémentaires pour découpler l'absorption et les différents régimes d'induction/diffusion.

Ces degrés de liberté supplémentaires sont constitués par le spectre de transmission qui s'ajoute à la distribution du temps de vol.

La pertinence de la réponse impulsionnelle à large spectre, et non à quelques longueurs d'onde discrètes, repose en partie sur le fait que

-les diffusions sont le plus souvent monotones en fonction de la longueur d'onde et

-les absorptions sont le plus souvent non monotones (existence de pic ou de trou), comme cela est bien connu en spectrophotométrie différentielle et en chimiométrie optique.

Dans les classes de la distribution

temporelle des photo-électrons mesurés, celles qui portent le plus d'information vis-à-vis du volume sondé sont les dernières classes, c'est-à-dire celles des temps longs.

5 La nature de ces informations portées par les photons hyperdiffusifs est un temps d'interaction, un temps d'inertie d'induction plus important et le fait qu'ils n'ont pas été absorbés malgré un trajet équivalent beaucoup plus long.

10 De plus, la probabilité de non-absorption au bout d'un "trajet" de  $L$  mm varie comme  $\exp(-L/L_a)$  où  $L_a$  (en mm) est la longueur d'absorption, ce qu'exprime la loi de Beer-Lambert. Plus le trajet augmente, plus la probabilité de non absorption diminue  
15 de manière exponentielle. Dans le cas de l'imagerie proposée dans la présente invention, on peut aussi parler d'imagerie logarithmique.

En outre, le passage du "temps d'interaction" à la "longueur d'interaction" conduit à  
20 l'écriture de la vitesse moyenne suivant le procédé de Varignon.

Le problème géométrique est en fait plus compliqué. Ainsi, il n'est pas aisé de séparer un photon hyperdiffusif, qui est resté longtemps dans un  
25 petit volume en hypersondant ce dernier, de celui qui a sondé un volume plus grand et qui n'est pas passé deux fois sur le même site (dénommé trajet auto-excluant). On peut seulement affirmer que l'on connaît les points d'entrée et de sortie et son temps d'interaction.

30 Remonter à un trajet d'interaction nécessite des hypothèses ou des connaissances sur la



structuration du milieu.

On précise que l'invention ne se limite pas à l'utilisation conjointe du spectre de transmission et de la distribution du temps de vol. Elle concerne aussi  
 5 l'utilisation d'un déplacement des points d'impact et/ou de collection afin de réaliser une tomographie. Avec ces degrés de liberté supplémentaires, les distributions spectrale et temporelle permettent de mieux qualifier et situer dans un volume des  
 10 singularités de teneur d'absorbeurs et/ou de diffuseurs.

Plus généralement, l'imagerie spectro-temporelle permet d'avoir accès à l'opérateur  $\partial^2/\partial t \partial \lambda$  et aux ordres supérieurs, avec la fonction peigne  
 15 d'échantillonnage (par exemple 480 pixels pour 1,1ns et 640 pixels pour 180nm, étant entendu que cela peut changer suivant le polychromateur et la caméra utilisée au bout de la chaîne d'acquisition).

En spectrophotométrie différentielle  
 20 classique, on n'a accès qu'aux opérateurs  $\partial^n/\partial \lambda^n$ , et, avec les techniques de temps de vol à quelques longueurs d'onde discrètes, aux opérateurs  $\partial^n/\partial t^n$ . En chemométrie classique, on ajoute les opérateurs  $\partial^n/\partial C_i^n$ , où  $C_i$  est la concentration du i-ième absorbeur, et les  
 25 opérateurs croisés du type  $\partial^2/\partial C_i \partial \lambda$ . L'imagerie proposée dans présente invention permet d'avoir accès à de nouveaux opérateurs.

Différents modes d'analyse mathématique peuvent être mis en oeuvre pour résoudre les problèmes  
 30 inverses qui visent à quantifier des grandeurs homogénéisables du milieu traversé.

On pourra consulter le document suivant :  
 Kienle A., Patterson M. S., 1997, "Improved solutions  
 of the steady state and the time-resolved diffusion  
 equations for reflectance from a semi-infinite turbid  
 5 medium", J. Opt. Soc. Am. A 14, pp 246-254

-pour une géométrie semi-infinie,

-pour un espace de travail dont la  
 dimension est posée égale à 3,

-pour un point d'impact infiniment bref et  
 10 de diamètre infiniment petit sur la surface,

-pour un point de collection sur la surface  
 assez loin du point d'impact, et

- pour un milieu assez homogène où  
 l'approximation de la diffusion de la lumière est  
 15 valable et où les teneurs des absorbeurs et des  
 diffuseurs sont homogénéisables et réductibles à deux  
 paramètres ( $\mu_a$  en  $\text{mm}^{-1}$  et  $\mu_s'$  en  $\text{mm}^{-1}$ ).

De nombreuses approches mathématiques ont  
 été proposées dans l'art antérieur pour résoudre le  
 20 problème inverse des milieux turbides, aussi bien du  
 point de vue de la mesure des moyennes des  
 concentrations des absorbeurs et des diffuseurs que du  
 point de vue de la moyenne des géométries des  
 diffuseurs (granulométrie).

25 Les aspects mathématiques de la présente  
 demande se limitent à des aspects génériques.  
 L'imagerie spectro-temporelle telle que décrite permet  
 d'avoir accès simultanément aux distributions  
 temporelles et spectrales et aux dérivées partielles de  
 30 celles-ci ainsi qu'aux intégrales de celles-ci. Ces  
 moyens généraux permettent de qualifier la nature

statistique des milieux traversés (optiquement « moyennisables » ou non). Si des connaissances géométriques ou de diverses teneurs locales des absorbeurs et diffuseurs sont ajoutées, le problème  
 5 mathématique est simplifié et peut permettre, suivant les cas, de mesurer les teneurs des absorbeurs et des diffuseurs.

Quels que soient les choix des méthodes d'analyse mathématique (méthodes de type Monte Carlo, équations radiatives ou équations maxwelliennes par  
 10 exemple), l'imagerie spectro-temporelle proposée dans la présente invention procure une carte d'identité optique et empirique des milieux sondés. L'étude statistique de ses variations permet de qualifier  
 15 directement les variabilités des milieux explorés.

En outre l'exploitation des photons hyperdiffusifs permet le passage de l'image spectro-temporelle à des informations quantifiées au sujet du volume étudié. Ces formations sont soit de nature  
 20 géométrique (tomographie) soit de nature chimique (chemométrie).

L'invention se situe ainsi à deux niveaux:

- 1) établissement de la carte d'identité optique : on se limite à un contrôle de qualité,
- 25 2) exploitation de la carte d'identité optique : on cherche à analyser le parcours des photons hyperdiffusifs pour homogénéiser les teneurs des absorbeurs et/ou des diffuseurs ou décider d'établir une moyenne.

30 Si l'homogénéisation est valide, la concentration des absorbeurs et des diffuseurs a un

sens et est quantifiable.

Revenons de façon plus détaillée sur les problèmes que résout la présente invention.

On souhaite faire une mesure globale et in situ des concentrations ou des variations de concentration d'absorbeur et de diffuseur dans un milieu non limpide. De plus, l'invention vise à savoir quand il est valide de parler de concentration moyenne et permet de tester l'hypothèse de l'homogénéisation.

Illustrons brièvement certaines classes de problèmes. On peut vouloir:

-mesurer une concentration de colorant dans un milieu turbide, par exemple les flavines endogènes dans du lait, ou mesurer des colorants dans une suspension,

-mesurer les concentrations de divers colorants, par exemple un colorant bleu, dans du fromage,

-détecter le volume de morceaux de fruits rouges (ou d'autres couleurs) dans des pots de yaourt, dans une chaîne de fabrication,

-quantifier la composition corporelle par une analyse combinée de la répartition de l'eau et des graisses,

-quantifier la qualité d'un mélange, et  
-détecter un polluant dans le brouillard.

Contrairement au cas d'un milieu limpide contenant un seul colorant, la seule connaissance de la géométrie des points d'injection/collection de la lumière, associée à la connaissance de l'intensité initiale, ne suffit plus. Il faut d'autres données.

Dans le cas des milieux limpides, l'analyse des propriétés spectrophotométriques permet de remonter à la concentration suivant la loi de Beer-Lambert.

Les appareils connus de spectrophotométrie  
5 reposent tous sur cette analyse.

Dans le cas de plusieurs colorants dont le mélange est inconnu, ou dans le cas de plusieurs colorants dont l'un est inconnu, diverses méthodes chimiométriques permettent de résoudre certaines  
10 classes de ces problèmes inverses.

Les méthodes de chimiométrie spectrale peuvent s'appliquer à de nombreux domaines, en particulier en biologie.

La présente invention propose une  
15 chimiométrie spectrale et temporelle en mode impulsionnel.

Dans l'invention, on prend en compte les objets qui sont diffusants ou turbides et/ou d'une complexité qui empêche l'analyse par l'optique  
20 géométrique classique (loi de Beer-Lambert).

Dans ces cas, les trajets lumineux ne sont plus assimilables à une distribution approximée par une distribution de Dirac. Les trajets de l'onde électromagnétique forment une distribution plus ou  
25 moins complexe qui est le plus souvent une inconnue.

A ce sujet, on considère trois types de problèmes:

1) vision dans des milieux troubles

En fait, tout milieu diffusant est un  
30 système polyphasique avec des dimensions proches de la longueur d'onde de la lumière avec laquelle on éclaire

le milieu.

A ce propos, considérons un exemple de six milieux à 2 phases. Cet exemple est schématiquement illustré par la figure 4 où les deux phases sont respectivement constituées par une matrice I et par un élément II.

La taille de l'élément est notée D.

Sur la figure 4, on a considéré six cas numérotés de A à F :

10 A : élément plus transparent et de même absorption que la matrice,

B : élément plus transparent et de plus forte absorption que la matrice,

15 C : élément diffusant comme la matrice et de plus forte absorption que la matrice,

D : élément plus diffusant que la matrice et de même absorption que la matrice,

E : élément plus diffusant que la matrice et de plus faible absorption que la matrice,

20 F : élément plus diffusant que la matrice et de plus forte absorption que la matrice.

Il faut en plus traiter les différents cas des frontières de ces volumes (conditions aux limites absorbantes, réfléchives, d'un troisième type ou inconnues) soit entre la matrice et l'extérieur, soit entre la matrice et le sous-volume d'intérêt.

Si le milieu n'est pas homogénéisable (D très supérieur à la longueur d'onde et/ou périodicité et/ou période du volume d'intérêt trop faible), alors le but est de réaliser une tomographie, en particulier de repérer un ou des sous-volumes dont les propriétés

optiques sont très différentes de celles de la matrice. L'exploitation de l'imagerie spectro-temporelle nécessite des déplacements entre le point d'impact du faisceau laser de mesure et la détection.

5                    2) spectroscopie dans des milieux troubles

L'imagerie spectro-temporelle permet de résoudre les problèmes de chimométrie dans des milieux non transparents mais homogénéisables au sens mathématique. Pour la théorie de l'homogénéisation en  
10 particulier dans des milieux modélisables par deux moyennes de manière périodique, il est recommandé de consulter le livre suivant:

N. Bakhvalov et G. Panasenko,  
"Homogenisation: averaging processes in periodic  
15 media", 1989.

Ces problèmes de milieux polyphasiques se révèlent concerner la majorité des cas de mesures sur des objets réels en chimie, en biologie mais aussi dans de nombreux secteurs industriels (poudres, aérosols,  
20 suspensions par exemple).

Dans ce cas 2), le milieu d'étude peut-être ramené à un ensemble périodique ou comportant un grand nombre de cellules (ou de volumes élémentaires représentatifs) du genre des six exemples A à F de la  
25 figure 4.

Les mathématiques de la modélisation de la géométrie et des phénomènes optiques sont l'un des facteurs-clés de la résolution des problèmes à traiter. On n'a considéré ici que des modèles simples, dits à  
30 une seule échelle, mais les différents régimes de diffusion/diffraction/inductions nécessitent chacun une

échelle adaptée.

### 3) deux types de distributions

La mesure conduit à une image spectro-temporelle qui décrit deux types de distributions:

5

-une distribution en temps et

-une distribution en longueur d'onde.

L'unité est un nombre entier de photo-électrons uniques ou une unité arbitraire.

10 Pour les milieux turbides (absorbants et très diffusants), l'analyse de ces distributions en temps repose souvent sur l'approximation de la diffusion.

15 Les classes de distribution spectrale dépendent surtout des spectres d'absorption des colorants. Des programmes de calcul en chimie quantique permettent d'obtenir les spectres d'absorption de molécules assez simples. Sinon, des bases de données de spectres ultraviolet-visible-proche infrarouge peuvent être utilisées.

20

A ce sujet, on se reportera à :

H.Du et al., "PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry," Photochemistry and Photobiology, 68, 141-142, (1998).

25 Les problèmes où la distribution spectrale est non monotone (existence d'un pic d'absorption ou d'un pic de transmission dans la fenêtre spectrale sondée) forment la classe la plus facile à traiter.

30 Contrairement au cas d'un milieu limpide contenant un ou quelques colorants bien mélangés, les problèmes que l'on désire résoudre nécessitent, en plus de la distribution spectrale, la distribution



temporelle de l'impulsion optique.

Un aspect de l'invention est la recherche de fenêtres d'intégration (des distributions spectrale et temporelle) permettant d'optimiser le rapport signal sur bruit et de faire intervenir la dynamique entre comptage des photons diffusifs et des photons ergodiques.

Dans l'art antérieur, les aspects de spectrométrie différentielle ont été abordés vis-à-vis de la distribution spectrale. De même, des études sur les distributions temporelles à des longueurs d'onde discrètes ont été faites.

La conjonction des apports de la spectrométrie différentielle et de l'analyse de la migration des photons constitue un aspect important de l'invention.

On donne ci-après un exemple d'un dispositif conforme à l'invention, permettant d'obtenir l'image spectro-temporelle.

En ce qui concerne la source impulsionnelle, deux choix techniques sont possibles:

a) une source d'impulsions femtosecondes ultracourtes en elles-mêmes (oscillateur ultra-court) et

b) des moyens de génération de continuum femtoseconde ou picoseconde et/ou d'amplification paramétrique d'un continuum monofilament.

Le détecteur est une caméra à balayage de fente. Deux modes de fonctionnement sont possibles:

- i) le mode synchro-scan et
- ii) le mode mono-coup.

La figure 5 illustre schématiquement un exemple correspondant au cas b)-i).

Le dispositif de la figure 5 comprend successivement :

- 5                   - un laser femtoseconde 8,
- des moyens 10 de mise en forme de la lumière fournie par ce laser 8, ces moyens de mise en forme étant par exemple une simple lentille, la lumière ainsi mise en forme parvenant alors à un volume 11 du milieu non limpide étudié pour y engendrer un continuum femtoseconde,
- 10                  - des moyens 12 de filtrage de la lumière issue du volume 11,
- des moyens 14 de guidage de la lumière ainsi filtrée, par exemple une fibre optique,
- 15                  - un polychromateur 16, qui reçoit la lumière ainsi guidée,
- une caméra à balayage de fente 18 qui capte la lumière issue du polychromateur 16 et
- 20                  fonctionne en mode de balayage synchrone,
- des moyens électroniques 20 de traitement des signaux électriques fournis par la caméra 18, ces moyens électroniques de traitement 20 étant prévus pour fournir l'image finale, et
- 25                  - des moyens 22 d'affichage des résultats obtenus grâce aux moyens électroniques de traitement 20.

Le dispositif de la figure 5 fournit une imagerie sur 640x480 pixels. Chaque pixel est codé sur 30 8 bits puis stocké sur 16 ou 32 bits. Ce nombre entier représente le nombre de photo-électrons uniques qui

sont comptés pendant un certain temps de mesure.

Le mode analogique est également utilisable mais le mode de comptage en mode "streak camera" est plus avantageux, notamment à cause de la grande  
5 dynamique et du rapport signal/bruit élevé qu'il permet d'obtenir.

Il convient de noter que l'imagerie spectro-temporelle de fluorescence connue dans l'état de la technique, par exemple du genre de celle qui a  
10 été développée par la société Hamamatsu, donne accès à des distributions spectrales et temporelles qui sont spécifiques de l'analyse des temps de déclin de fluorescence multicomposante.

L'imagerie spectro-temporelle de  
15 transmission, qui est mise en œuvre dans la présente invention, donne accès, quant à elle, à des distributions spectrales et temporelles qui sont spécifiques de l'analyse des modes de propagation/absorption dans des milieux non limpides.

20 Le problème de l'étude de l'élargissement par la diffusion de l'impulsion transmise et du raccourcissement par l'absorption de l'impulsion transmise et en particulier du front descendant est aussi de nature statistique.

25 Pour résoudre les deux classes de problèmes qui se posent (test d'homogénéisation-sens de la moyenne d'une concentration, calcul de la concentration moyenne et de ses fluctuations), on utilise l'ensemble des informations brutes dont on dispose.

30 Pour une distance moyenne entre le point d'impact  $p$  (figure 5) de la lumière émise par le laser

8 et le détecteur, c'est-à-dire la caméra 18, ces informations brutes consistent en une image spectro-temporelle de transmission.

5 Contrairement à une image topographique, on a alors une grandeur très différente pour chaque dimension, à savoir des longueurs d'onde (en nm) et un temps de déflexion (en ps).

Les distributions sont donc très différentes.

10 Contrairement à une image spectro-temporelle de fluorescence dont le but est de déterminer les temps de déclin de fluorescence de divers fluorophores, l'imagerie spectro-temporelle de transmission présente des distributions plus complexes.

15 A titre purement indicatif et nullement limitatif, le laser 8 utilisé a les caractéristiques suivantes :

oscillateur Ti:Sa800nm 78MHz 500mW ; chaîne CPA (Chip Pulse Amplification) Ti:Sa pompée par un YLF 20 10W, permettant d'obtenir 0,7W, 1KHz, 150fs à 800nm ; génération de continuum.

Avec ces caractéristiques, la cadence est de 1000 impulsions par seconde.

25 On peut utiliser une caméra à balayage 18 pour laquelle le temps de chaque image est une intégration sur 33ms, ce qui correspond à 33 tirs laser.

Cependant un mode mono-coup reste accessible.

30 Deux modes de traitement final du comptage sont possible :

1) un seuillage et une binarisation (1 photo-électron donne en moyenne 2,7 pixels allumés), l'unité étant alors le "count", et

2) un seuillage puis une binarisation et  
 5 une analyse morphologique visant à réduire le nombre  $N_p$  de ces pixels allumés à 1 pixel "central" allumé, l'unité étant alors vraiment le photo-électron unique.

Ce deuxième mode nécessite un très faible comptage.

10 Ces deux modes existent dans l'imagerie spectro-temporelle de transmission.

Pour chaque image (correspondant à une intégration sur 33ms), le taux de comptage peut être approximativement calculé:

15 Si la distribution est uniforme et si l'on se limite à 1% de ratio de comptage pour éviter que deux photo-électrons tombent sur le même groupe de pixels et soient comptés pour un seul photo-électron, alors on obtient  $307200 \times 0,01 \approx 3072$  photo-électrons  
 20 uniques par image.

Si la distribution est du type "exponentielle x fonction d'Heaviside" et si l'on désire une dynamique finale de 1000, avec un ratio de comptage  $[1000-1]$  sur 415 pixels/480 pixels, on a  
 25 alors, sur une déflexion totale de 1100ps, une distribution  $D_e(t)$  qui est uniforme sur les 640 pixels et telle que, pour toutes les longueurs d'onde :

$$D_e(t) = 1000 \times \exp(-t/t_m) \text{ avec } t_m = 1100/8 = 137\text{ps.}$$

Si l'on se limite à un ratio de comptage de  
 30 1% pour la zone de comptage final  $[1000-300]$ , alors on a  
 a 72 pixels  $\times$  640 = 46080 pixels et  $46080 \times 0,01 \approx 460$

photo-électrons uniques par image.

Si la distribution spectrale  $D_\lambda(x)$  n'est pas uniforme mais gaussienne et centrée sur le 320ième pixel et si elle est assez large pour avoir une  
 5 dynamique de 1000 sur 52 pixels, alors on peut écrire  
 $D_\lambda(x) = \exp(-((x-320)/100)^2)$  où  $x$  est le numéro de pixel.

On pourrait aussi utiliser une distribution pour l'absorption de type lorentzien ou une distribution non symétrique comme la distribution de  
 10 Lowry et Hudson.

A ce sujet on pourra se reporter au document suivant :

C. Sandorfy, "Les spectres électroniques en chimie théorique, Paris, Revue d'optique théorique et  
 15 instrumentale, 1959.

De même, on obtient  
 72 pixels x 220 pixels x 0,01  $\approx$  158 photo-électrons uniques  
 par image.

Avec ces deux distributions, le comptage  
 20 sécurisé est de 160 photo-électrons uniques par image. Avec 30 images par seconde, on arrive à environ 5000 SPE par seconde et en moyenne 5 SPE par tir laser à la cadence de 1kHz.

Comparée à l'imagerie spectro-temporelle de  
 25 fluorescence, l'imagerie spectro-temporelle de transmission présente un comptage sécurisé plus important.

On précise que deux approches sont possibles dans la présente invention, à savoir une  
 30 approche empirique et une généralisation de la spectrophotométrie de Beer-Lambert.

Dans la première approche, on ne vise que la détection et dans la deuxième approche on vise la mesure.

En ce qui concerne l'approche empirique, on se restreint à ne travailler que sur les images spectro-temporelles expérimentales, sans appliquer des outils mathématiques complexes. L'imagerie spectro-temporelle permet ainsi d'établir une "carte d'identité optique" de l'objet sondé. L'étalonnage peut être  
10 réalisé avec une gamme de produits ou une gamme de concentrations.

Cette approche est par exemple efficace pour détecter des objets dépassant des critères statistiques qui sortent de l'écart-type acceptable.

15 En général, cette méthode s'applique au cas des milieux complexes dont on ignore la structure.

On peut aussi relier les images spectro-temporelles à un critère sémiologique, non optique, de nature statistique, par exemple le  
20 murissement d'un fruit, la qualité d'un procédé UHT pour le lait, les propriétés mécaniques d'un plastique diffusant, la qualité d'une dispersion de céramique.

A titre purement indicatif et nullement limitatif, on a mis en œuvre l'invention pour divers  
25 objets tels que des pommes de terre, des œufs et des pommes. Dans chaque cas, on a obtenu une pile d'images :

- une première image constituée par un ensemble de points dans un repère Nombre de SPE (dans  
30 un intervalle de longueurs d'onde, par exemple 700nm-725nm) en fonction de Temps (ps) et Temps macroscopique

(s),

- une deuxième image constituée par un ensemble de points dans un repère Nombre de SPE en fonction de Longueur d'onde (en nm), et Temps macroscopique (s),

- une troisième image dite fondamentale constituée par un ensemble de points (nombre de SPE) dans un repère Longueur d'onde (en nm) - Temps (en ps).

Considérons maintenant la généralisation de la spectrométrie de Beer-Lambert.

En général, il est nécessaire d'établir un modèle mathématique de la structure du milieu à sonder. Le cas le plus simple consiste à considérer l'objet à mesurer comme un modèle en suspension isotrope homogène. Dans ce cas, de nombreux modèles mathématiques (outre les méthodes du type Monte-Carlo) ont déjà été proposés et reposent surtout sur l'approximation de la diffusion et, plus généralement, sur la théorie du transfert radiatif.

On précise que, dans le cas de deux phases non miscibles, la diffusion devient non linéaire quand la fraction volumique dépasse quelques pour mille.

Dans le cas linéaire de la très faible diffusion, un équivalent de la Loi de Beer-Lambert peut être utilisé, la turbidité étant alors considérée comme une pseudo-absorbance:

$\text{Log } (I/I_0) = -L/L^*$  où  $L^*$  est la longueur de diffusion.

Quand ce seuil est dépassé, le régime de diffusion multiple commence.

Pour une dilution de 2% ou inférieure à 2%,



la diffusion simple s'applique.

Les méthodes de granulométries utilisent souvent un procédé de dilution pour revenir au cas linéaire de la diffusion simple où la théorie de Mie  
5 reste applicable.

Dans la présente invention, on propose de traiter des suspensions très chargées et colorées, qui autorisent des mesures in situ, sans contact et sans dilution. Dans ce cas, la généralisation de la  
10 spectrophotométrie de Beer-Lambert s'applique vis-à-vis des absorbeurs avec les techniques d'imagerie proposées.

Avec la technique de spectrophotométrie impulsionnelle de l'invention, on a par exemple étudié  
15 le cas de diverses concentrations d'éosine dans du lait demi-écrémé UHT.

On a utilisé un dispositif identique à celui qui est utilisé en spectrophotométrie classique (cuvette de 10mm, détection et collection centrées sur  
20 une face). On a utilisé une procédure séquentielle mais un mode de double faisceau serait facile à mettre en oeuvre.

L'image spectro-temporelle du continuum dans l'air puis celle du lait UHT demi-écrémé non dilué  
25 sans ajout d'éosine ont été enregistrées. Puis on a ajouté de faibles quantités d'éosine diluée dans l'eau. La détection de 50 nanomoles/l d'éosine a été obtenue. Pour une mesure fiable avec signature spectrale, 500 nanomoles/l ont été très bien résolues.

30 Notons qu'en spectrophotométrie classique le spectre d'un colorant est toujours enregistré par

rapport à un corps de référence qui est généralement le solvant pur. Le lait peut être considéré ici comme le solvant de référence. Le domaine spectral est choisi par rapport au pic de l'éosine mais peut être  
5 facilement transposable dans l'ultraviolet ou le proche infrarouge.

On a trouvé que le lait demi-écrémé UHT diffuse beaucoup et absorbe dans le domaine bleu-vert. La comparaison avec l'eau montre une absorption  
10 importante dans le domaine bleu-vert, qui est en partie liée aux flavines libres.

L'invention permet de mesurer ainsi la moyenne de la concentration de ces colorants endogènes sur un volume de quelques  $\text{cm}^3$  dans l'exemple proposé.  
15 Mais des volumes plus importants (quelques  $\text{dm}^3$ ) peuvent être sondés avec une source assez puissante ou un temps de mesure assez long.

L'accès à une moyenne volumique de ce type de contrôle *in situ* est susceptible de constituer un  
20 bon index de qualité du lait.

La spectrophotométrie impulsionnelle et différentielle utilisée dans l'invention permet de mesurer une concentration d'absorbeur dans un milieu non limpide. Elle permet aussi de mesurer des  
25 concentrations de diffuseurs. En outre, elle permet de quantifier la qualité du sens de la moyenne de ces concentrations (formation d'une moyenne ou non homogénéisation).

Il convient en outre de noter que  
30 l'invention permet de réaliser une imagerie spectro-temporelle avec une seule impulsion laser-blanc, ce qui

est impossible avec un système accordable à balayage.

En outre, l'invention présente l'avantage d'être une technique sans contact, permettant une mesure globale in situ et en ligne. Par exemple, la  
5 mesure en ligne de pots de yaourt ou d'objets diffusants peut être réalisée dans leur propre contenant.

L'invention permet en outre d'acquérir des informations sur le volume de chaque objet (et sur des  
10 sous-volumes absorbants, par exemple des morceaux de fruits), sur la qualité de la fermentation et sur la qualité visuelle.

De plus, l'invention constitue une technique rapide et fiable dans le cas d'une approche  
15 empirique.

En fait, elle s'adresse de façon générale à la mesure des objets diffusants.

Dans le cas de mesures précises de concentrations d'absorbeurs (et/ou de diffuseurs),  
20 l'invention peut être considérée comme une généralisation de la spectrophotométrie de Beer-Lambert mais sans balayage spectral et en mode impulsionnel des milieux non limpides.

De plus, pour la mise en œuvre de l'invention, il convient d'adapter la longueur impact-  
25 détection en fonction de l'importance de la diffusion et de l'absorption.

Cependant, cette adaptation n'est pas nécessaire si l'on réalise des déplacements de la  
30 source de lumière ou du collecteur.

## REVENDECATIONS

1. Procédé de spectrophotométrie, pour analyser un milieu non limpide (11), ce procédé étant caractérisé en ce que :

5                   - on éclaire le milieu non limpide par au moins une impulsion lumineuse à large spectre,

                  - on acquiert à travers au moins un collecteur de lumière, à partir du milieu ainsi éclairé, au moins une image spectro-temporelle de  
10 transmission, sans balayage spectral, et

                  - on traite cette image pour acquérir des informations sur le milieu non limpide (11).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on exploite, en vue de qualifier le degré  
15 d'homogénéisation du milieu sondé (11) ou de détecter une singularité d'absorption et/ou de diffusion, les photons diffusifs et ergodiques non absorbés sur un large domaine spectral par le milieu, ces photons diffusifs et ergodiques étant émis par le milieu (11)  
20 lors de l'éclairement de celui-ci.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on utilise conjointement le temps de vol de l'impulsion lumineuse à large spectre et des données spectrales pour établir une carte d'identité spectro-  
25 temporelle du milieu non limpide (11).

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on éclaire le collecteur sans sonder le milieu (11) et en même temps le milieu non limpide par une ou plusieurs impulsions lumineuses à large spectre  
30 autorisant une imagerie spectro-temporelle à deux pics simulant un double faisceau.

5. Procédé de spectrophotométrie selon la revendication 1, permettant l'établissement d'une véritable carte d'identité optique du volume sondé, c'est-à-dire d'une fidèle signature de la nature statistique du milieu (11) vis-à-vis des teneurs plus ou moins homogènes des diffuseurs et des absorbeurs, cette carte d'identité optique étant sous la forme d'une ou plusieurs images spectro-temporelles permettant d'avoir accès simultanément aux distributions temporelles pour une fenêtre spectrale donnée, aux distributions spectrales pour un intervalle de temps donné, aux dérivées partielles de ces deux distributions ainsi qu'à leurs intégrales.

6. Procédé de spectrophotométrie et tomographie selon la revendication 1, dans lequel on utilise conjointement les images spectro-temporelles et des modes monopoints avec balayage spatial ou des modes multipoints commutés des zones d'injection et/ou des zones de collection de la lumière, ce procédé de tomographie avec image spectro-temporelle permettant, d'une part, un repérage d'une singularité de la concentration d'absorbeurs et/ou diffuseurs et, d'autre part, une identification moléculaire de ces absorbeurs, les injections et collections de la lumière pouvant être réalisées soit à la surface soit au sein du volume.

7. Procédé de spectrophotométrie selon la revendication 1, dans lequel on utilise conjointement l'imagerie spectro-temporelle de transmittance et le mode de comptage par binarisation de l'image puis détection d'une zone de pixel attribuable à un photo-

électron et réduction de cette zone à un seul pixel allumé, ou à une échelle subpixel, afin d'augmenter la dynamique et de qualifier la mesure en photo-électron unique.

5                   8. Procédé de spectrophotométrie selon la revendication 1, dans lequel on exploite, en vue de mesurer de très faibles variations d'absorbeur, les photons ergodiques diffusés par le milieu (11) lors de l'éclairement de celui-ci.

10                   9. Procédé de spectrophotométrie selon la revendication 1, dans lequel on exploite, en vue de mesurer ou d'homogénéiser des teneurs d'absorbeurs et/ou diffuseurs, l'imagerie spectro-temporelle et les opérateurs  $\partial^2/\partial t \partial \lambda$  jusqu'aux ordres supérieurs,  
15 l'imagerie spectro-temporelle utilisée permettant d'avoir accès à des opérateurs du type  $\partial^n/\partial t^m \partial \lambda^{n-m}$ , avec  $m < n$ .

                  10. Procédé de spectrophotométrie selon la revendication 1, dans lequel on utilise conjointement  
20 l'imagerie spectro-temporelle de transmittance et les opérateurs associés afin d'effectuer des mesures d'opacimétrie, de colorimétrie et de granulométrie.

                  11. Dispositif de spectrophotométrie, pour analyser un milieu non limpide (11), ce dispositif  
25 étant caractérisé en ce qu'il comprend :

- une source lumineuse impulsionnelle (8) à large spectre pour éclairer le milieu non limpide,
- des moyens (18) d'acquisition, à partir du milieu ainsi éclairé, d'une image spectrale et  
30 temporelle de transmission, sans balayage spectral, et

- des moyens électroniques (20) de traitement de cette image pour acquérir des informations sur ce milieu.

12. Dispositif selon la revendication 11,  
5 dans lequel la source lumineuse impulsionnelle (8) à large spectre comprend des moyens de génération non linéaire d'impulsions lumineuses femtosecondes ou picosecondes.

13. Dispositif selon la revendication 11,  
10 dans lequel la source lumineuse impulsionnelle à large spectre comprend des moyens (8) de génération de continuum femtoseconde ou picoseconde et/ou des moyens d'amplification paramétrique d'un continuum.

14. Dispositif selon la revendication 11,  
15 dans lequel les moyens d'acquisition (18) comprennent une caméra à balayage de fente en mode comptage de photo-électron unique.

15. Dispositif selon la revendication 11,  
dans lequel les moyens d'acquisition comprennent une  
20 caméra à balayage de fente (18) en mode monocoup ou en mode synchro-scan.

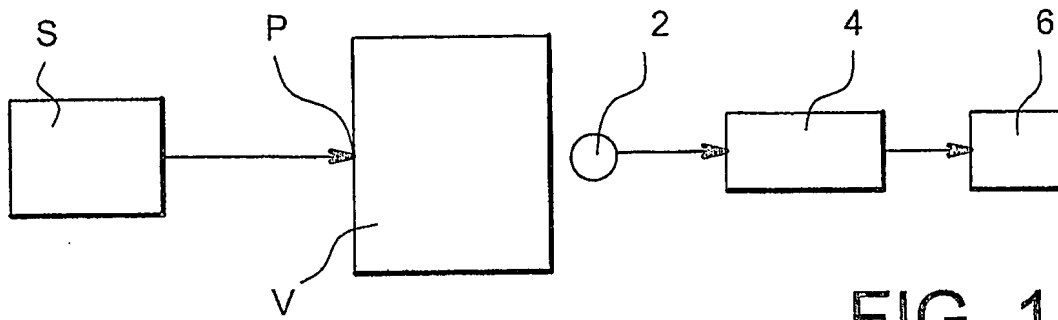


FIG. 1

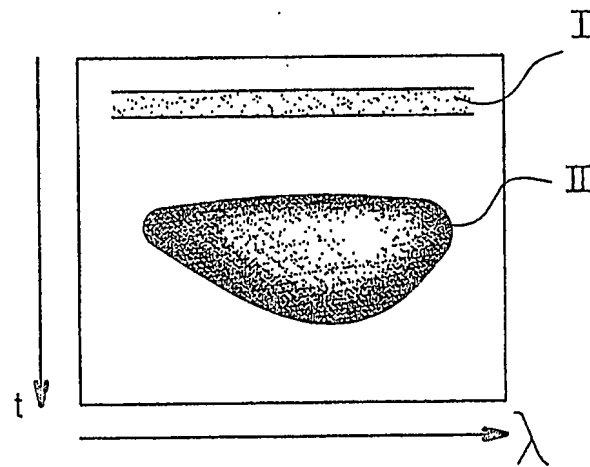


FIG. 2

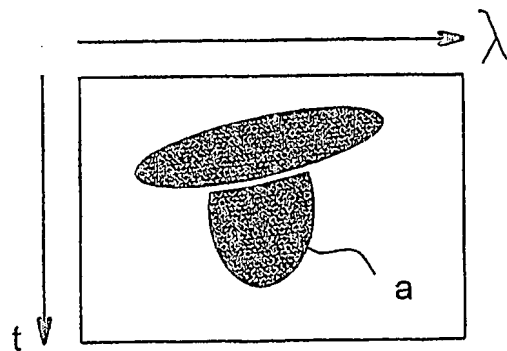


FIG. 3



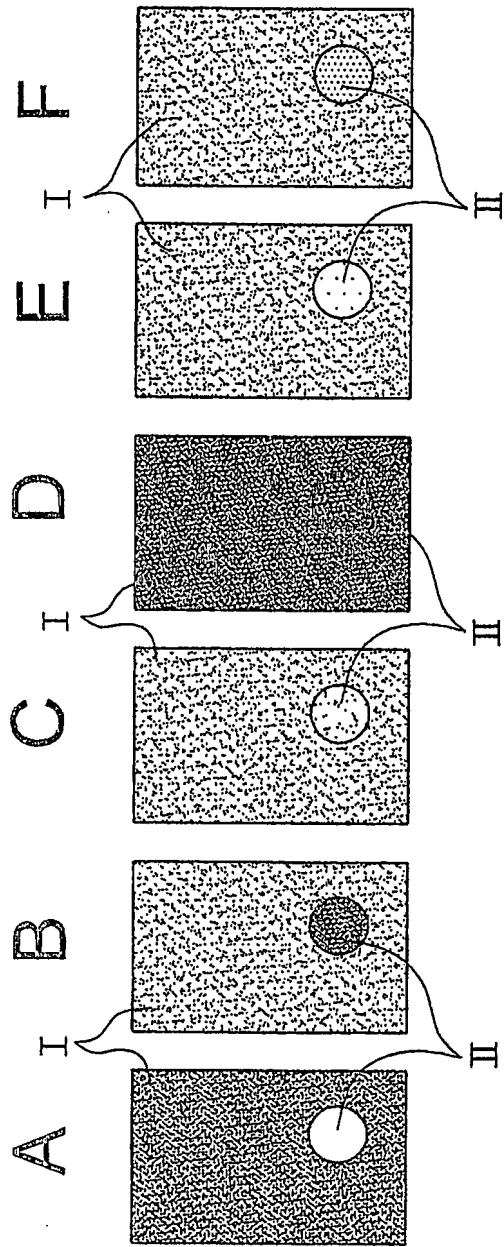


FIG. 4

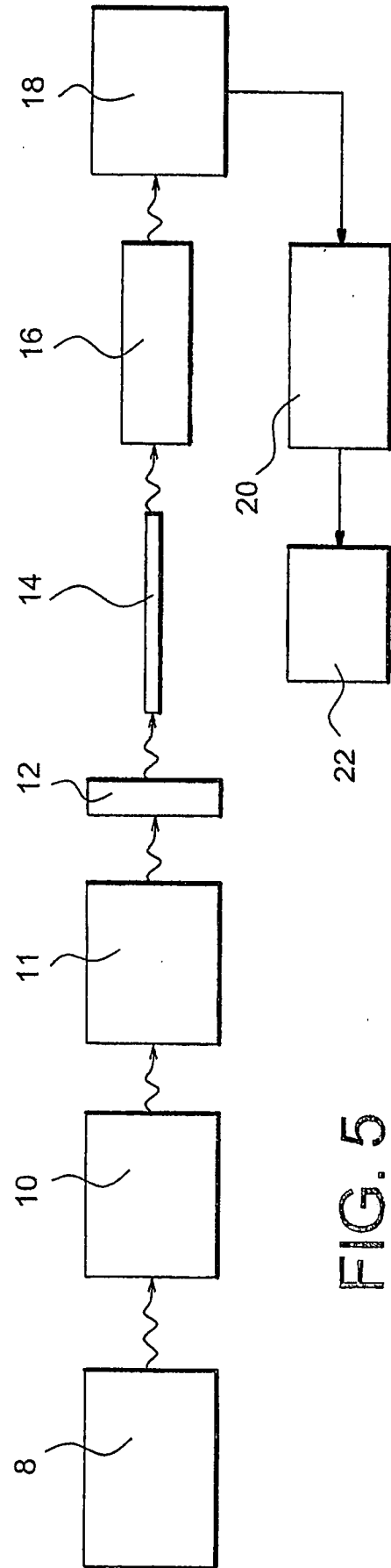


FIG. 5

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 14108/PV 62909/UNIV JEAN MONNET	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0209755	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE ET DISPOSITIF DE SPECTROPHOTOMETRIE IMPULSIONNELLE RESOLUE EN TEMPS, SANS BALAYAGE SPECTRAL ET A LARGE SPECTRE, DE MILIEUX NON LIMPIDES.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3 rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16 UNIVERSITE JEAN MONNET 23 rue du Docteur Paul Michelon 42023 SAINT ETIENNE CEDEX 2			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MOTTIN	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	4 Lotissement La Manade	
	Code postal et ville	42530	SAINT GENEST LERPT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 31 JUILLET 2002 J. LEHU 422-5/002			

PCT Application  
**FR0302411**

